

钨铈杂多酸及其盐的研究(I)

——离子交换法制备钨铈杂多酸

王恩波 赵世良 周延修 刘景福 郑汝骊

(东北师范大学化学系)

摘 要

用离子交换法制备了三种迄今未见报导的钨铈杂多酸溶液。其阴离子组成分别为 $[\text{CeW}_8\text{O}_{28}]^{4-}$ 、 $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{35}]^{6-}$ 和 $[\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$ 。其中12-钨铈杂多酸制得了稳定的固体，从而揭示了钨铈杂多化合物中一个新的系列——Ce-12W系列。对该固体酸进行了元素分析、红外光谱、电位滴定、X光衍射和差热、热重分析，并对其结构进行了初步探讨。

一、引 言

杂多化合物，特别是稀土元素的杂多化合物的研究，受到广泛的注意。这是因为它们不仅具有理论意义，而且大多具有良好的催化性能^[1,2]。罗马尼亚的R. Ripan^[3]院士在合成大量的钨铈化合物的基础上，提出了 $[\text{CeW}_8\text{O}_{28}]^{5-}$ 和 $[\text{CeW}_8\text{O}_{28}]^{4-}$ 阴离子的组成式。七十年代英国的Peacock^[4]等重新研究了钨铈杂多酸盐，但没有重现Ripan的结果，然而他发现所有的阴离子的铈钨比是杂10-钨铈酸盐，即为 $[\text{CeW}_{10}\text{O}_{35}]^{6-}$ 。而不是杂8-钨铈酸盐。有关钨铈杂多酸，除Ripan^[5]曾报导制备了 $\text{H}_5[\text{CeW}_8\text{O}_{28}]$ 和 $\text{H}_4[\text{CeW}_8\text{O}_{28}]$ 外，其它钨铈杂多酸溶液和固体钨铈杂多酸的制备，至今未见报导^[6-10]。我们对钨铈杂多酸溶液和固体钨铈杂多酸的制备条件进行了研究，并对固体12-钨铈酸的组成和结构进行了探讨。

二、实 验

(一) 钨铈杂多酸的制备

按文献^[1]的方法，制备钨铈杂多酸钠（所用原料 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)， $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)），经三次重结晶得钨铈杂多酸钠晶体。经化学分析和差热、热重分析及晶体显微照象，确定所合成的钨铈酸钠是一种浅黄色立方晶体，其化学

式为 $\text{Na}_4[\text{CeW}_8\text{O}_{28}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$, 与 Ripan 的结果一致。

1. 钨铈杂多酸溶液的制备 采用离子交换法。使用南开大学生产的阳离子交换树脂。交换柱 $\phi = 1.5\text{cm}$, $l = 30\text{cm}$, 交换速度约 26 滴/分, 分段取液。

2. 固体钨铈杂多酸的制备 称取 $\text{Na}_4[\text{CeW}_8\text{O}_{28}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ 晶体 3.0454 克, 溶解在 100ml 的蒸馏水中, 加热至溶液呈黄色, 然后用 400ml 水稀释, 倒入交换柱中。交换速度约为 40 滴/分。取头段液加等体积的浓 H_2SO_4 (G.R.) 有沉淀析出。用玻璃砂漏斗过滤, 用乙醇、乙醚洗之, 最后得浅黄色粉末固体。

(二) 化学分析方法

1. 钨的测定 采用 8-羟基喹啉-丹宁酸-甲基紫重量法确定钨的百分含量。准确称取一定重量的固体钨铈杂多酸。加入蒸馏水 45ml, 加 5ml 2N NaOH, 在沸水浴上加热 1~2 小时。过滤后, 在含钨的溶液中加入冰醋酸调 $\text{pH} = 5$ 。在搅拌下缓加 10ml 的 8-羟基喹啉 (9%), 丹宁酸 (3%) 和甲基紫 (1%) 溶液。分离沉淀, 在马弗炉中灼烧 (700—750°C) 并称重。

2. 铈的测定 采用苏联的 Шахова^[11,12] 的比色测定法。

三、结果及讨论

(一) 钨铈杂多酸溶液的制备及研究

1. 采用不同浓度的钨铈杂多酸钠溶液, 以选择的流速, 在阳离子交换树脂中进行交换。流出液经 WSP-1 2米光栅摄谱仪测定无 Na^+ , 收集开头的流出液 (25ml) 进行测定, 以避免在交换过程中不同组份的出现。有关数据见表 1。

表 1 不同浓度的钨铈酸钠溶液交换后的分析数据

序号	取 样	l (cm)	流 速 (滴/分)	pH	D	WO_3 (克)	Ce (克)	W (克)	Ce : W
1	1.2361克盐 加300毫升水	27	13	2.65	0.80	0.0732	0.0056	0.0580	1 : 7.97
			13	2.65	0.81	0.0736	0.0057	0.0584	1 : 7.94
2	1.4032克盐 加 200 毫升水	32	15	2.49	0.85	0.0970	0.0059	0.0769	1 : 10.01
			15	2.49	0.84	0.0965	0.0058	0.0765	1 : 10.05
3	2.2577克盐 加 200 毫升水	30	15	2.10	1.35	0.1762	0.0088	0.1397	1 : 12.09
			15	2.10	1.34	0.1760	0.0087	0.1396	1 : 12.20

[注] D : 光密度, ϕ : 交换柱直径 $\approx 1.5\text{cm}$, l : 交换柱内树脂高度。

表 2 一定浓度的钨铈酸钠溶液交换后分段分析数据

取样序号	pH	D	WO_3 (克)	Ce (克)	W (克)	Ce : W
1	2.65	0.80	0.0732	0.0056	0.0581	1 : 7.97
2	2.00	0.66	0.1103	0.0065	0.0876	1 : 12.01
3	2.56	0.69	0.0902	0.0059	0.0715	1 : 9.24
4	2.60	0.70	0.0718	0.0050	0.0569	1 : 8.68

[注] 钨铈酸钠溶液含量: 1.2361克盐加300毫升水, $\phi = 1.5\text{cm}$, $l = 45\text{cm}$, 流速 = 13滴/分。

2. 采用一定浓度的钨铈杂多酸钠溶液进行交换。分段收取流出液, 对每段流出液进行测定, 数据见表 2。

3. 采用不同浓度的钨铈杂多酸钠溶液, 进行阳离子树脂交换。收取整个流出液测定, 数据见表 3。

表 3 不同浓度的钨铈酸钠溶液交换后整个流出液的分析数据

序号	取 样	流 速 (滴/分)	l (cm)	pH	D	WO ₃ (克)	Ce (克)	W (克)	Ce : W
1	0.3372克钨铈酸钠 加入 250 毫升水	16	32	2.82	0.53	0.0543	0.0040	0.0431	1 : 8.09
2	0.8124克钨铈酸钠 加入 250 毫升水	20	37	2.50	0.75	0.0880	0.0053	0.0698	1 : 10.04
3	0.6986克钨铈酸钠 加入 120 毫升水	20	42	2.20	0.96	0.1299	0.0065	0.1030	1 : 12.09

[注] $\phi=1.5\text{cm}$

制得的三种钨铈杂多酸溶液都为黄绿色。以 1:8 和 1:10 的为稳定。Ce:W 比为 1:12 的钨铈酸有两种情况: 一种是当用 0.6986 克钨铈酸钠加 120 毫升水进行交换, 得到的酸溶液 pH = 2.20, 该酸比较稳定, 放置 10 周没有变化; 而用 2.2577 克钨铈酸钠加 200 毫升水进行交换, 得到的杂多酸溶液 pH = 2.10 - 2.12, 该酸溶液经过 24 小时出现白色絮状沉淀。这说明酸的浓度不同, 稳定性也不同。由于钨铈杂多酸溶液的 pH 不同, 在溶液中的组成也不同 (表 4)。

表 4 pH 与钨铈杂多酸的组成

pH	2.82-2.65	2.55-2.45	2.20-2.00
组 成	H ₄ [CeW ₈ O ₂₈]	H ₆ [CeW ₁₀ O ₃₅]	H ₈ [CeW ₁₂ O ₄₂]

(二) 固体 12- 钨铈酸

1. 化学分析 制得的固体 12- 钨铈酸, 其化学分析数据如表 5。

表 5 固体钨铈杂多酸的测定值

固体钨铈酸量 (克)	铈的量 (%)	钨的量 (%)	Ce : W
0.0664	3.47	55.04	1 : 12.09
0.0860	3.37	53.40	1 : 12.05

2. 电位滴定 酸的碱度用电位滴定法确定, 采用 ZD-2 型自动滴定仪。所用酸的浓度为 50 毫升水中含有 0.0027 克钨铈酸, NaOH 为 0.002N。根据电位滴定图证明, 所制得的固体钨铈杂多酸为 8 碱度酸, 属于先中和后降解类型的杂多酸。

3. 差热、热重分析 所用仪器为匈牙利产精密热天平, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 做基准物。Na₂WO₄·2H₂O, Ce(SO₄)₂·4H₂O, Na₄[CeW₈O₂₈]·30H₂O 和 H₈[CeW₁₂O₄₂]·xH₂O 的热分析曲线见图 2 (a-d)。从图 2(a)可知, 130°C 的吸热峰是

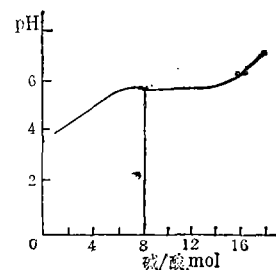


图 1 电位滴定曲线

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水产生的。690°C左右的吸热峰相应于钨酸钠熔融，紧接着的放热峰表明钨酸钠的晶崩。从图2(b)知，159°C—540°C的吸热峰相应于 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水，920°C左右分解。从图2(c)和图2(d)的热谱图可以看出，与图2(a)和图2(b)有明显不同。它不是图2(a)和图2(b)的热效应的加合。图2(c)、(d)已无 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的特征吸热效应(540°C)，而是在849°C有一吸热峰，这表明 $\text{H}_8[\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$ 已开始分解。从而证明新的钨铈杂多酸的形成。

从图2(d)可知，开始失水温度为89°C，失水终了为345°C。经计算，固体12-钨铈酸的分子式为 $\text{H}_8[\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$ ，和理论计算值一致。

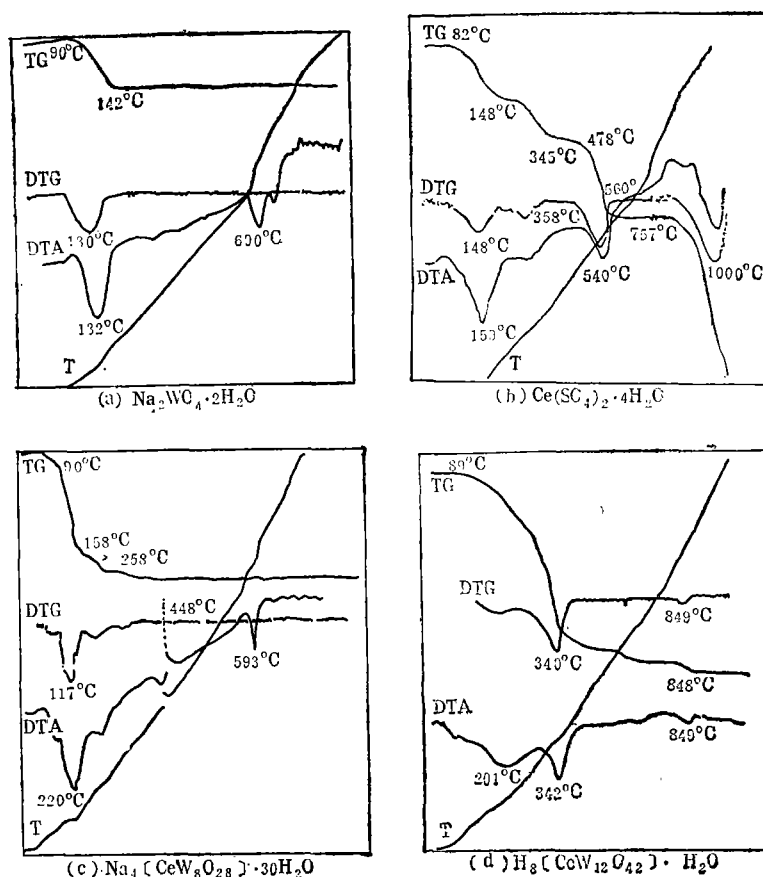


图2(a—d) 热分析曲线

4. 红外光谱分析 仪器为日本岛津IR-450型。 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_8[\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$ 的红外谱图见图3(a—c)。由图3(a)可见，在 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的红外谱图中，其吸收位置是1080, 1050, 1030, 635, 590(SO_4^{2-})，460, 410, 285(CeO_2) cm^{-1} 。图3(b) $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的吸收位置在930, 855, 830, 670, 650, 550, 345, 320, 300 cm^{-1} ，图3(a)中的特征吸收带460, 410, 285，在图3(c)中已分别位移至420, 350和280。图3(b)中的670, 650在图3(c)中位移至640, 590 cm^{-1} (图3(c)的吸收位置为1620, 1395, 1060, 1000, 640, 420, 350, 290)，这

些都有力地证明了确已形成了新的络合物。其中, 1060—1000 为 WO_3 的吸收带, 640—420 为 O—W—O 的吸收带, 375—280 为 CeO_2 的吸收带。1620, 1395 为结晶水。

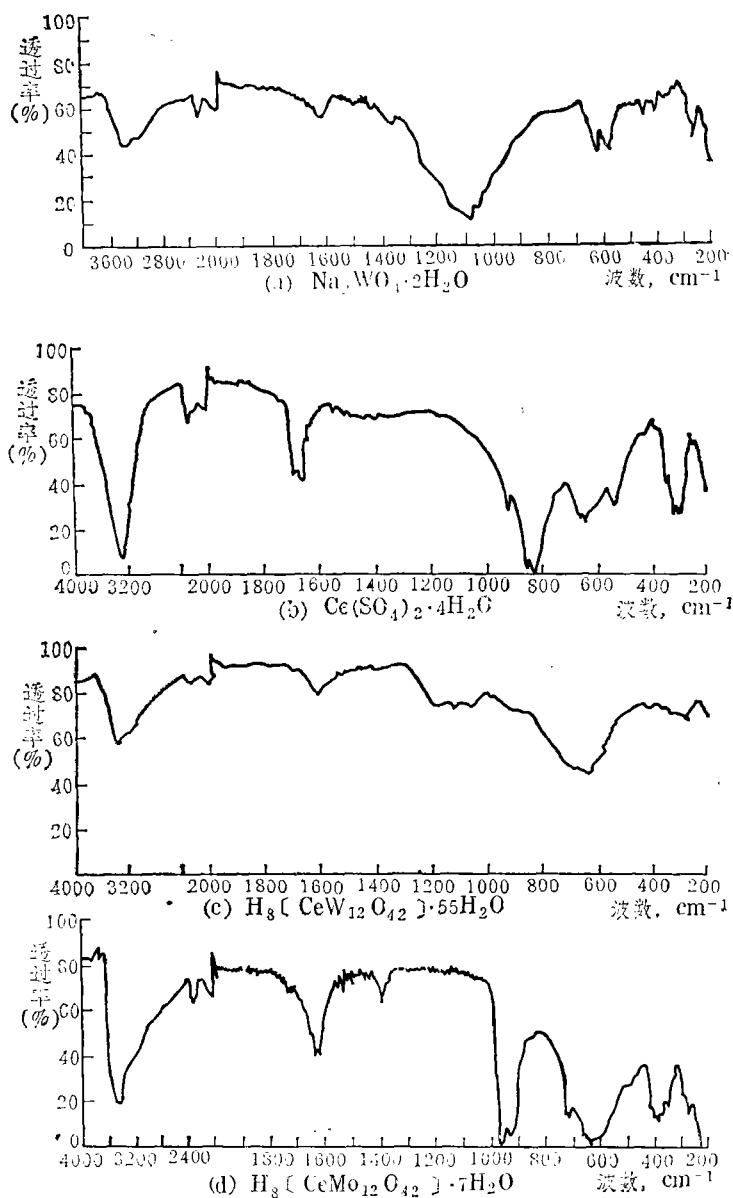


图 3 (a—d) 红外谱图

5. X-光粉末图的分析 对所合成的固体 12-钨铈酸, 进一步做了 X 光粉末衍射。实验用粉末照像机 $\phi = 57.3\text{mm}$, $\text{Fe } K\alpha$, 40kv, 10mA, 曝光 2h, 其 d 值及相对强度列在表 6 中。

文献^[7,13]证明, 所合成的固体 12-钨铈酸中不含有 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的杂质, 为一纯的新的络合物, 为了探讨 $\text{H}_8[\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$

表6 固体12-钨钼酸粉晶衍射数值

I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$
7	6.70	5	2.28	5	1.48
6	3.62	5	2.06	6	1.43
4	3.40	10	1.94	6	1.37
10	3.21	4	1.83	4	1.24
5	2.61	4	1.78	4	1.16
5	2.50	4	1.64	3	1.10
4	2.43	5	1.61	3	1.06

表7 固体12-钼钨酸x射线粉晶衍射数据

I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$	I	$d(\text{Å})$
10	10.53	9.7	3.21	3.1	2.64
5.4	7.93	6.7	3.14	0.8	2.59
1.8	6.97	1.8	2.93	2.3	2.53
4.7	4.46	3.1	2.84	3.6	2.48
2.8	3.98	5.1	2.76	0.9	2.22
1.0	3.46	2.1	2.69	1.8	1.89
1.5	3.31	3.1	2.66		

的结构, 可以和目前结构已清楚的 $\text{H}_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的红外和 X 射线衍射数据进行对比。图3(d)是固体钼钨酸的红外谱图。表7列出了固体12-钼钨酸的 X-射线粉晶衍射数据。 $\text{H}_8[\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 55\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_8[\text{CeMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的红外谱图和 X 射线粉末衍射数据表明, 两者在 $400-700\text{cm}^{-1}$ 都有特征相似的吸收带, 即为 M—O 或 M—O—M 键的吸收带。而12-钼钨酸在 $900-1000\text{cm}^{-1}$ 有特征吸收带, 它应属于顺位 $-\text{MoO}_2$ 的吸收带。12-钨钼酸在 1060cm^{-1} 的吸收带同12-钼钨酸的一致, 但在 960cm^{-1} 的吸收带则不明显, 表明它们构型不尽完全相同。

从 X 射线粉晶的 I, d 数据看出, 12-钼钨酸与12-钨钼酸的趋势相似, 但最大值出现位置不同, 这也说明它们的构型相似, 而不完全相同。

承我系金承鏞、徐桂英同志和长春地院 X 光室关雅先同志协助测试差热、热重和 X 射线粉晶, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Исследование Свойств И применение гетерополиксилот в Катализе. Новосибирск, 1978.
- [2] Tsiglinos, G.A., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.* **13**, 267 (1974).
- [3] Ripan, R., *et al., Revue Roumaine de chimie*, **11**, 691-696 (1966).
- [4] Peacock, R.D. and Weakly, T.J.R., *J. Chem. Soc.*, 1836 (1971).
- [5] Ripan, R., *et al., Revue Roumaine de Chimie*, **11**, 1279-1283 (1966).
- [6] Казанский, Л.П., Торженкова, Е.А. и Спацын, В.п., *Усп. Хим.*, **43**, 1137 (1974).
- [7] Казанский, Л.П. и др., *Д.А.Н.*, **234**, 405 (1977).
- [8] Казанский, Л.П. и др., *Д.А.Н.*, **234**, 1136 (1977).
- [9] Weakly, T.J.R., *J. Chem. Soc.*, 2021 (1974).
- [10] Ripan, R., *et al., Revue Roumaine de Chimie*, **15**, 1529 (1971).
- [11] Шахова, З.Ф. и др., *Ж.Н.Х.*, **3**, 1376 (1958).
- [12] Шахова, З.Ф. и др., *Ж.А.Х.*, **13**, 211 (1958).
- [13] A. S. T. M. 卡片.

STUDIES ON THE CERIUM-TUNGSTEN HETEROPOLY ACIDS AND THEIR SALTS (I)

—PREPARATION OF 12-TUNGSTOCERIC ACIDS
BY ION EXCHANGE METHODS

Wang Enbo, Zhao Shiliang, Zhou Yanxiu, Liu Jingfu and Zheng Ruli

*(Department of Chemistry, North-Eastern Normal
University, Changchun)*

ABSTRACTS

We have for the first time prepared solutions of 3 stable cerium-tungsten heteropoly acids. Their anionic constitutions are $\text{CeW}_8\text{O}_{28}^{4-}$, $\text{CeW}_{10}\text{O}_{35}^{6-}$, and $\text{CeW}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$. Preparation conditions of these heteropoly acids have been studied.

Solid 12-tungstoceric acid has been isolated by the use of ion exchange-acidification method and examined with infrared spectrography, X-ray diffraction and differential thermal analysis.